

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
FRANCIS BARIL

ANALYSE DE LA CONTAMINATION DES SOLS ALLUVIAUX EN
ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ÉTM) DU SECTEUR MINIER
EUSTIS-CAPELTON, EN ESTRIE

MAI 2014

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire m'a permis de finaliser ce projet de recherche qui s'est échelonné sur cinq ans, dont une partie fût réalisée à temps partiel en raison de mon travail professionnel. Je tiens à remercier personnellement les personnes suivantes, sans qui ce travail n'aurait jamais été possible, soit en tout premier lieu, Diane Saint-Laurent, professeure de géographie à l'Université du Québec à Trois-Rivières. La professeure Saint-Laurent a toujours été présente pour moi tout au long de ces années. Elle m'a fait confiance et elle m'a permis d'atteindre le but et les objectifs fixés au début de mes études de deuxième cycle. Merci de l'aide apportée et de votre confiance. Deuxièmement, je voudrais aussi remercier le professeur Camille Chapados du Département de chimie, biochimie et physique, et le professeur Mhamed Mesfioui du Département de mathématiques et d'informatique. Vos conseils m'ont été d'une grande aide, et merci d'avoir accepté de siéger sur mon comité d'orientation.

Finalement, je remercie ma collègue Isabelle Prévost qui a cru en moi et en ma détermination. Elle m'a toujours encouragé, surtout durant les moments difficiles de mon parcours académique.

AVANT-PROPOS

Le présent mémoire de recherche est présenté sous forme d'article scientifique, comme le stipulent les règles mentionnées dans les articles 136-138 des études supérieures de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Ces règles permettent que les travaux de recherche, les articles qui en découlent et les résultats obtenus puissent être présentés sous la forme d'article scientifique. Pour une maîtrise, au maximum un article doit être soumis (ou sur le point de l'être) à un journal scientifique.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
AVANT-PROPOS	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES	vii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 Contexte de l'étude.....	3
1.3 Objet du mémoire	5
1.4 Revue de littérature.....	6
1.4.1 Les hydrocarbures.....	6
1.4.2 Les éléments traces métalliques (ÉTM).....	7
1.4.3 La signature isotopique du plomb.....	10
1.5 Objectifs du projet de recherche.....	11
1.5.1 Premier objectif.....	11
1.5.2 Second objectif	12
1.6 Méthodologie.....	13
1.7 Résultats obtenus	15
CHAPITRE II	
SIGNATURE ISOTOPIQUE DU PLOMB ET CONCENTRATION DES MÉTAUX ET DES HYDROCARBURES DANS DES SÉDIMENTS ALLUVIAUX DU SUD-OUEST DU QUÉBEC (CANADA)	17
2.1 Résumé	18
2.2 Introduction.....	19
2.3 Méthodes.....	21
2.3.1 Échantillons de couches d'hydrocarbures	21
2.3.2 Analyses en laboratoire.....	23
2.4 Résultats et discussion	25
2.4.1 Propriétés physiques et chimiques des sols	25

2.4.2	Concentrations des hydrocarbures, du plomb et autres éléments métalliques	26
2.4.3	Composition isotopique du plomb des couches d'hydrocarbures	28
2.5	Conclusion	30
2.6	Remerciements	31
2.7	Références.....	32
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Propriétés physico-chimiques des échantillons de sols contaminés	36
2.2	Concentrations de métaux lourds et des hydrocarbures dans les profils des sols contaminés et non contaminés	37
2.3	Concentrations et rapports isotopiques de plomb trouvés dans les échantillons de sol contaminés (couche d'hydrocarbures) et non contaminés (sites témoins).....	38

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
2.1	Cartographie représentant les sites de prélèvement des échantillons de sol prélevés dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi	39
2.2	Photographie d'un profil de sol montrant les couches contaminées par les hydrocarbures (secteur Windsor - rivière Saint-François).....	40
2.3	Diagramme de dispersion de la concentration du plomb et des rapports isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des échantillons de sol des rives des secteurs de Massawippi et Saint-François	41
2.4	Diagramme de dispersion de la concentration du plomb et des rapports isotopiques ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) des échantillons de sol des rives des secteurs de Massawippi et Saint-François	42

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Problématique

Comme dans plusieurs pays industrialisés, l'exploitation minière dans les années 1900 au Québec s'est souvent faite sans contrôles environnementaux stricts. De nombreux polluants ont été rejetés dans l'environnement (terrains vagues, cours d'eau, bassins, etc.) affectant différents milieux tels que les milieux terrestres, aquatiques, riverains, etc. Que ce soit dans l'air, dans l'eau ou dans les sols, ces contaminants constituent encore de nos jours une menace pour les écosystèmes et la santé des populations qui y sont exposées. À l'heure actuelle, malgré les contrôles et les normes plus strictes des gouvernements, les grands consortiums miniers demeurent toujours des industries polluantes. L'exploitation des sables bitumineux constitue, selon le rapport de Greenpeace, un grave cas de contamination de l'environnement (C. O'Connor, 2010).

Les contaminants trouvés dans l'environnement sont habituellement concentrés dans les sites d'enfouissement, les zones industrielles, le long des rivières à caractère industriel ainsi que dans plusieurs autres lieux affectés par diverses activités polluantes (mines, industries lourdes, etc.). Ces sites contaminés peuvent renfermer des hydrocarbures et des éléments traces métalliques comme le plomb, le cadmium, le chrome, le cuivre et le nickel. Ils peuvent également contenir des HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques), divers produits chimiques d'origine organique ou inorganique, des engrais comme les phosphores ou les produits azotés, ainsi que les rejets de production de l'industrie papetière. Nous pouvons considérer également les rejets des eaux polluées des municipalités et les émanations atmosphériques de l'incinération des déchets domestiques. Tous ces produits et déversements peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et les écosystèmes des milieux riverains qui sont souvent les sites privilégiés pour l'implantation industrielle. À cet égard, notons que

plusieurs rivières du sud du Québec sont aux prises avec des problèmes de pollution et de contamination associés aux activités agricoles, minières ou industrielles (MDDEP, 2013).

Selon les rapports gouvernementaux, la qualité de l'eau des principales rivières du Québec est, à cause de cette pollution, plutôt problématique (Berryman et al., 2003). La provenance de tous ces contaminants n'est pas toujours chose facile à identifier. Les contaminants transportés par l'eau des rivières peuvent provenir de plusieurs sources (rejets industriels, anciens déblais miniers, etc.) et se localisent très souvent dans les berges et dans les sédiments des lits des cours d'eau. Les travaux réalisés récemment dans les secteurs des rivières Massawippi et Saint-François (Saint-Laurent et al., 2008, 2010a) indiquent que la dispersion des contaminants dans les sols alluviaux est complexe, en raison des crues successives qui sont très fréquentes dans ces bassins hydrographiques. Selon les rapports isotopiques du plomb obtenus à partir des profils de sols, les contaminants sont suffisamment différents pour penser à la possibilité de quelques événements distincts associés à des déversements d'hydrocarbures ou autres polluants importants.

Dans ce contexte, mon projet de recherche fait suite aux recherches antérieures mentionnées précédemment. Il vise à caractériser les couches contaminées des profils de sols du secteur de la rivière Massawippi (Eustis), et ceux des secteurs de Windsor et Richmond qui sont en bordure de la rivière Saint-François. Nous avons réalisé une caractérisation environnementale des différents sites contaminés par les hydrocarbures et éléments traces métalliques (ÉTM). Cela s'est fait par l'analyse physico-chimique des échantillons de 1000 grammes de sol et déterminera leur teneur en hydrocarbures et ÉTM (Éléments traces métalliques). Le système étudié comprend les sites en amont et en aval des anciens sites miniers Eustis-Capelton qui se situent le long des berges de la rivière Massawippi.

De plus, quelques sites témoins à l'extérieur des zones alluviales ont été analysés. Ce sont les sites de Windsor et Richmond. Des prélèvements des sols riverains ont déjà

été faits en amont et aval de cet ancien complexe minier. Il n'est pas inutile de rappeler aussi que le lac Massawippi, situé en amont à 5 km de ce complexe, est aussi affecté par la pollution agricole et des déchets industriels. Ceux-ci contiennent des BPC qui ont été identifiés dans les sédiments du lac Massawippi et dans la chair des poissons (Laliberté et Leclerc, 2002). La contamination proviendrait d'un ancien dépotoir et d'une ancienne voie ferrée dont les dormants sont contaminés aux BPC, aux dioxines et aux furanes chlorés.

Plus particulièrement, nos travaux visent à analyser de façon détaillée la répartition spatiale des couches d'hydrocarbures et des éléments traces métalliques contenus dans les sols alluviaux du secteur Massawippi. Des analyses plus approfondies des types d'hydrocarbures C_6 - C_{36} ont également été réalisées. Le rapport isotopique du plomb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), des couches d'hydrocarbures a également été utilisée pour déterminer la provenance du plomb retrouvé dans les berges.

1.2 Contexte de l'étude

Depuis plusieurs années, la professeure Diane Saint-Laurent a fait des recherches sur les rivières du bassin versant de la rivière Saint-François. Les travaux sur les analyses géochimiques des sols alluviaux et les analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques ont conduit notamment à la caractérisation de divers types de contamination par les hydrocarbures et les éléments traces métalliques comme le plomb et le zinc. Quelques hypothèses quant à la provenance de ces contaminants ont été formulées. Cette source de contamination des berges s'étend sur plusieurs kilomètres depuis l'ancienne mine Eustis jusqu'à Drummondville.

La zone étudiée par ce projet couvre le bassin versant de la rivière Massawippi, un des principaux affluents de la rivière Saint-François. La rivière est alimentée par le lac Massawippi et termine sa course à la hauteur de la ville de Lennoxville. Le territoire du bassin qui se situe dans la région appalachienne est largement boisé. Près de 75 % de sa superficie est occupée par des zones forestières ou agroforestières. La région des

Basses-Terres est une zone agricole à 23 % et urbaine à 1,4 % (Cogesaf, 2006). Les 546 817 habitants qui occupent ce vaste bassin sont principalement localisés dans deux villes : Sherbrooke et Drummondville (BSQ, 2010, ISQ, 2010).

La rivière Massawippi est un environnement qualifié de fortement affecté par la pollution et les épisodes de contamination, qui se sont produits surtout lors des activités minières de l'ancien complexe minier Eustis-Capelton-Albert. Les rapports gouvernementaux portant sur la qualité des eaux indiquent un taux élevé de contamination du milieu aquatique et de la faune benthique (Berryman et al., 1996, 2003). Entre 1990 et 2000, la très grande majorité des municipalités qui se trouvent dans le bassin versant ont mis sur pied des systèmes d'épuration des eaux, ce qui a significativement diminué le taux de rejets et par le fait même diminué la pollution.

Toutefois, si l'on tient compte des analyses antérieures sur la qualité de l'eau du bassin versant de la rivière Saint-François, encore plusieurs segments riverains demeurent problématiques (MDDEP, 2002). De plus, le récent rapport du MDDEP (2012) sur la qualité de l'eau de surface indique que plusieurs segments des rivières Saint-François et Massawippi ont des problèmes de pollution. Ceux-ci sont liés particulièrement à la contamination par les rejets agricoles.

Les récents travaux réalisés ont permis de caractériser et de réaliser une analyse spatiale de l'état de contamination des berges de la rivière Saint-François, ainsi que celui de la rivière Massawippi (Saint-Laurent et al., 2008, 2010a; St-Laurent et al., 2006, 2009). Plusieurs méthodes ont été utilisées pour cette caractérisation, dont le plomb²¹⁰, la dendrochronologie et la dendrogéochimie, ainsi que les analyses des concentrations des éléments traces métalliques (ÉTM) et les rapports isotopiques du plomb pour les sols alluviaux contaminés. Rappelons que la contamination aux hydrocarbures (C₁₀-C₅₀) des berges a été observée sur plus d'une centaine de kilomètres de berges, entre Eustis et Drummondville (Saint-Laurent et al., 2008). En amont de la mine Eustis, aucune contamination aux hydrocarbures n'a été détectée dans les berges sises en bordure de la

rivière Massawippi. Cependant, les berges sont contaminées aux hydrocarbures à partir de l'ancienne mine Eustis. Rappelons que le site minier Eustis a été fermé en 1939. Par la suite, il a servi de site d'entreposage de résidus de pâtes et papiers (Melanson, 2006). Depuis 2007 et 2008, le Ministère des Ressources naturelles et de la Faune du Québec (MRNFQ) a entrepris des travaux de restauration du site. Ceux-ci sont évalués à plus de 2 millions de dollars.

1.3 Objet du mémoire

Les travaux récents ont permis de localiser et de délimiter les contaminants sur les berges des rivières Saint-François et Massawippi (Saint-Laurent et al., 2008, 2010a). Il y a sans doute eu plusieurs déversements d'hydrocarbures à partir du site de la mine Eustis au cours des années 50-60. Le nombre et une datation précise des événements sont difficiles à faire en raison de l'absence de documents ou de rapports rapportant ces faits. Des travaux de dendrogéochronologie et de dendrogéochimie ont été effectués dans le but de préciser la chronologie de ces événements de contamination (St-Laurent, 2006, 2009). Encore plusieurs questions demeurent sans réponse en ce qui a trait à la chronologie et à la source de ces divers épisodes de déversements d'hydrocarbures. De plus, la détection d'éléments traces métalliques (le plomb et le zinc par exemple) a été faite dans plusieurs échantillons des sols alluviaux, ce qui indique un lourd passé industriel peu reluisant. Par ailleurs, les travaux d'Isabelle Prévost ont permis de documenter le passé minier et industriel de ce bassin versant, principalement le long de la rivière Massawippi et Saint-François (Prévost, 2009).

Dans le cadre de ces travaux, mon projet de recherche de maîtrise porte plus spécifiquement sur l'analyse et la caractérisation des couches d'hydrocarbures trouvées dans les sols alluviaux du secteur de Massawippi. Il consiste à déterminer les concentrations d'hydrocarbures trouvées dans les sols des berges, d'analyser les concentrations des principaux éléments traces métalliques de ces couches contaminées et d'en déterminer la signature isotopique du plomb (rapports isotopiques), afin d'identifier la source du plomb contenu dans les couches contaminées. En résumé, l'objectif de ce

mémoire est de réaliser une caractérisation détaillée des sols riverains du secteur Eustis-Massawippi et Saint-François, en identifier les différents contaminants et leurs origines.

1.4 Revue de littérature

1.4.1 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des polluants abondants qui sont néfastes pour l'environnement. Les cours d'eau sont particulièrement touchés par ces polluants (Mochalova et al., 2002). Au fil des ans, de nombreux chercheurs de plusieurs pays se sont intéressés à ce problème. (Christensen et al., 1996; Malawska et Wilkomirski, 2000; Cozzarelli et al., 2001; Dror et al., 2001; Nikanorov et Stradomskaya, 2003) Au Canada seulement, la pollution de sites contaminés aux hydrocarbures représente 60 % de tous les sites contaminés. À l'état naturel, cette pollution est minime, cependant. Les souches anthropiques sont présentes à des concentrations élevées (Malawska et Wilkomirski, 2000). Il faut mentionner que les fuites d'hydrocarbures représentent entre 10 000 et 15 000 nouveaux cas de contamination chaque année aux États-Unis (Aelion, 1996; Davis et al., 2002). La récente catastrophe de déversement d'hydrocarbures dans le golfe du Mexique suite à l'explosion de la plateforme de forage est un exemple d'une des pires catastrophes de ce genre. Encore plus près de nous, les sols contaminés par le déversement de pétrole brut provenant des wagons-citernes, lors du déraillement du train au lac Mégantic, en juillet 2013.

Lors d'un déversement d'hydrocarbures dans une rivière, il est important de noter que plus de 90 % de la quantité déversée sera absorbée par les sédiments ou les sols tout au long du parcours de la rivière (Nikanorov et Stradomskaya, 2003). De plus, les dépôts d'hydrocarbures sont extrêmement néfastes pour l'environnement, car ils sont nuisibles à la faune et la flore. Les hydrocarbures causent un taux de mortalité élevé chez la faune benthique touchée par les événements (Nikanorov et Stradomskaya, 2003).

Les concentrations en hydrocarbures détectées dans les sols varient aussi suivant leur redistribution par les crues et les variations du niveau d'eau. Le phénomène de lessivage des sols dû aux crues printanières et la variation du niveau de la nappe phréatique sont des explications à cette variabilité spatiale (Ciszewski et Malik, 2004; Reimann et al., 2011). D'autres facteurs tels la vitesse d'écoulement de la rivière, sa morphologie ainsi que le type d'hydrocarbures déversés peuvent aussi affecter cette redistribution le long des berges (Mochalova et al., 2002).

Les hydrocarbures légers, une fois absorbés par les sols des berges, peuvent migrer dans les couches verticale et latérale du sol (Cozzarelli et al., 2001). Évidemment, la granulométrie du substrat a un effet direct sur la vitesse à laquelle s'effectuera cette migration. La quantité de matière organique présente dans le sol joue aussi un rôle important dans cette migration. Elle favorise la rétention d'eau dans le sol et contribue de la même façon à la rétention des hydrocarbures, ainsi que des éléments traces métalliques (Bubb et Lester, 1996; Hayden et al., 1997). En somme, la concentration des contaminants décroît des textures fines vers les textures grossières ainsi qu'en fonction de la profondeur à laquelle se trouve celle-ci (Bubb et Lester, 1996; Nikanorov et Stradomskaya, 2003).

1.4.2 Les éléments traces métalliques (ÉTM)

Les éléments traces métalliques (ÉTM) sont définis comme les éléments ayant une masse supérieure à 5g/cm^3 . Ils sont dans les roches, les sols ou les sédiments marins. Leurs concentrations varient de sources anthropiques ou naturelles. Certains métaux sont nécessaires et bénéfiques à la croissance des plantes. Par contre, les métaux non essentiels aux organismes, tels que le plomb (Pb) ou le cadmium (Cd), sont toxiques à l'état de traces. À l'exception de doses minimales tolérables, tous les contacts avec les métaux lourds se révèlent souvent toxiques (Bliefert et Perraud, 2001).

Les sources principales des ÉTM d'origine anthropique proviennent essentiellement des centrales thermiques, des industries comme la sidérurgie, de la

combustion des déchets, de la circulation automobile et des engrais minéraux. Leur concentration est généralement moins élevée dans les sols en région rurale qu'en zone urbaine ou industrielle (Bliefert et Perraud, 2001). Il est évident que les types d'industries et les produits générés par ces industries ont un lien direct avec les concentrations et la nature de la contamination par les ÉTM que l'on y retrouve. Les sols situés en zone urbaine ou industrielle ont d'ailleurs été bien documentés en ce qui concerne leur teneur en ÉTM, alors que les sols des régions à dominance agricole le sont beaucoup moins (Martin, 2004). Dans le secteur du bassin versant de la rivière Saint-François, on compte seulement une étude qui porte spécifiquement sur les métaux lourds trouvés dans les sols agricoles (Giroux et al., 1992).

Plusieurs études ont montré que des ÉTM transportés par les cours d'eau en milieu agricole, ont été trouvés à des distances allant jusqu'à 40 km du lieu d'origine. Par exemple la rivière Zarqa, située en Jordanie, les métaux lourds qui sont remis en suspension par le ruissellement et transportés sur de longues distances par les cours d'eau proviendraient des systèmes de traitement des eaux usées (Abderahman, et al., 2006). Cette situation est comparable à notre contexte d'étude du bassin versant de la rivière Saint-François par la distance parcourue par les contaminants. Les ÉTM proviendraient des dépôts miniers d'Eustis qui se propagent sur de très longues distances par les cours d'eau. D'après l'étude d'Abderahman et al. (2006), on mentionne que l'utilisation des eaux usées sert directement pour l'irrigation des cultures. Ceci explique la présence de contaminants dans les sols cultivés dans les produits agricoles. Ceci a pour effet, malheureusement, d'exposer la population à des doses en ÉTM qui sont néfastes pour leur santé.

Une autre étude menée par Vodyanitskii et al. (2008) indique que les sols riverains de la région de la ville de Perm, en Russie, sont contaminés par les eaux d'égouts industriels non traitées. Ces rejets contiennent un taux élevé d'ÉTM et sont directement rejetés dans les cours d'eau environnants. Ceci facilite le transport des polluants sur de grandes distances. L'étude a aussi démontré que la disposition adéquate des boues

contaminées empêche la dispersion des contaminants, alors que les eaux usées contaminées « mal gérées » contaminent les berges sur plusieurs kilomètres.

Selon toute vraisemblance, la solubilité des ÉTM dans les sols a une influence directe sur le niveau de toxicité de ceux-ci pour le milieu dans lequel ils se trouvent (Baize, 2002). Les métaux auront aussi un effet selon leur niveau de disponibilité ou de biodisponibilité pour les plantes. Certains éléments, tels que le sodium et les carbonates, sont disponibles, mais non toxiques, contrairement au baryum, qui est très toxique, bien qu'il se trouve que très rarement dans l'environnement (Baize, 2002). Les réels problèmes pour les écosystèmes sont les métaux toxiques et disponibles, tels le plomb, le cadmium et le mercure. Certains métaux s'accumulent dans les sédiments trouvés dans les berges le long des cours d'eau alors que d'autres (Cd, Cr, Cu, Ni et Zn), sont souvent solubles ou relativement solubles dans l'eau (Baize, 2002). Contrairement aux composés d'origine organique, les métaux ne sont pas biodégradables et peuvent donc s'accumuler dans les sols, les sédiments et les plantes. Les ÉTM peuvent également être transportés sur de très grandes distances et, par le fait même, contribuer à augmenter la pollution loin du point d'émission.

Enfin, rappelons que les particules sédimentaires à matrice fine comme le limon et l'argile ont la forte capacité de fixer les particules polluantes et jouent donc un rôle prépondérant comme indicateur du niveau de contamination (Alloway, 1995). Les sols « légers » sableux ont une composition faible en argile et en composés humiques. Ils ont ainsi un faible pouvoir d'adsorption des ÉTM. Pour les sols dits lourds, comme les sols argileux, c'est l'inverse : les feuillets argileux ont un rôle d'adsorption et peuvent ainsi contenir de plus fortes concentrations en ÉTM. La présence de matière organique, souvent associée aux colloïdes argileux, joue un rôle majeur d'absorption des ÉTM. Une fois qu'ils ont pénétré le sol, les ÉTM se fixent solidement aux argiles ainsi qu'aux composés humiques et, conséquemment, ils sont peu mobiles et difficilement entraînés par lessivage. Ceci explique les concentrations souvent plus élevées des ÉTM à la surface du sol que dans les horizons de sols ou les strates des sols plus profonds.

En d'autres termes, la composition du sol, sa granulométrie et sa concentration en matière organique sont des paramètres qui peuvent influencer l'absorption ainsi que la mobilité des particules polluantes dans le sol. Le pH est lui aussi un facteur important à considérer et souvent directement relié à la solubilisation des métaux. Des études ont démontré qu'une baisse du pH de 6,0 à 4,0 augmentait de façon significative la solubilisation et par le fait même, la mobilisation du Cd, Zn Cu et Pb (Alloway, 1995; Charlatchka et Cambier, 2000). Ces changements du pH peuvent être d'origine naturelle comme la variation saisonnière, ce qui fait varier l'activité biologique, ou elle peut être d'origine anthropique (mines, industries, etc.), dont les sources acides de résidus miniers peuvent acidifier les sols environnants. C'est le cas du site Eustis, où l'écoulement des ruisseaux Eustis et Capel à travers le parc à résidus minier abaisse localement le pH à près de 3 (Melanson, 2006; St-Laurent, 2006). Ceci a un impact direct sur l'environnement immédiat ainsi que sur l'acidité des eaux de la rivière Massawippi, et, conséquemment, sur la solubilisation des ÉTM contenus dans les résidus miniers.

Les fluctuations de la nappe phréatique peuvent jouer un rôle important dans la dispersion des ÉTM vers les eaux de surface ou les nappes phréatiques. Il s'ensuit une variation d'oxygène disponible qui crée des conditions d'oxydoréduction. C'est un aspect non négligeable qui a un effet direct sur la minéralisation des composés organiques et, par conséquent, sur la mobilité des métaux (Baize, 2002; Van De Berg et al., 1998).

1.4.3 La signature isotopique du plomb

Il existe plusieurs travaux concernant l'utilisation des isotopes stables du plomb pour évaluer la provenance du plomb anthropique (Monna et al., 1997; Komárek et al., 2008). Par exemple, les travaux d'Erel et al. (1997) en Israël ont montré qu'il est possible de déterminer la provenance des contaminants au plomb anthropique par leur signature isotopique. À l'aide des différents rapports isotopiques, les chercheurs ont été en mesure de déterminer avec précision la source du plomb de l'essence automobile qui

venait d'aussi loin que la Turquie et la Grèce, soit plusieurs centaines de kilomètres (Erel et al., 1997).

D'autres chercheurs ont démontré l'influence de la contamination des sols près de mines et de fonderies de plomb vieilles de 3500 ans. En réalisant une étude sur les isotopes du plomb, les chercheurs ont établi l'origine anthropogénique ou naturelle du métal (Monna et al., 1997; Komárek et al., 2008). D'autres chercheurs, au Canada, ont démontré que les frontières politiques ne faisaient malheureusement pas obstacle à la contamination atmosphérique. Ils ont été en mesure de déterminer par les différentes signatures isotopiques du plomb, la provenance des contaminants (Gallon et al., 2005). Tout comme les pluies acides qui tombaient sur le Canada, mais dont la contamination se faisait dans les grands centres industriels américains, le plomb retrouvé provenait lui aussi du territoire américain (Gallon et al., 2005).

Une autre étude menée au Liban portait aussi sur l'identification de la provenance du plomb (Abi-Ghanem et al., 2009). L'équipe avait utilisé la signature isotopique pour déterminer la provenance de plomb retrouvée dans l'environnement. Avec les différentes signatures isotopiques, les chercheurs ont été en mesure de déterminer les origines du plomb trouvé dans les sédiments. Une portion de cette pollution provenait des rejets contaminés d'industries et des villes environnantes, alors que l'autre portion a été identifiée comme provenant de l'essence automobile. Ces recherches ont aussi démontré que la principale origine de la contamination au plomb des sédiments de cette région est anthropique. Les rapports isotopiques du plomb obtenus, naturel versus anthropogénique, ont pu être identifiés.

1.5 Objectifs du projet de recherche

1.5.1 Premier objectif

Les travaux réalisés récemment dans le secteur de la rivière Massawippi (Saint-Laurent et al., 2008, 2010a, 2010b) montrent une contamination des berges par

les hydrocarbures (C₁₀-C₅₀) et les ÉTM depuis la mine Eustis jusqu'à la confluence avec la rivière Saint-François et bien au-delà. Les résultats préliminaires dans le secteur de l'ancienne mine Eustis ont démontré que la contamination des sols alluviaux est très apparente (visuelle et olfactive) dans les sols, et s'étend souvent sur plus d'un mètre d'épaisseur dans le profil vertical. Toutefois, les concentrations en hydrocarbures y sont souvent moins élevées (80 mg/kg vs 60 mg/kg) que celles détectées dans le secteur de Richmond et Windsor. Les derniers projets de recherche réalisés dans ces secteurs (Saint-Laurent, 2009, 2010a, 2010b; St-Laurent, 2006) ont conduit à la spatialisation de ces contaminants, ainsi qu'à la datation (dendrogéochimie) des couches de sédiments contaminés par le plomb. L'objectif de mon projet de maîtrise est d'effectuer une recherche plus approfondie sur la contamination des sols alluviaux localisés en bordure de la rivière Massawippi à l'aide des analyses en ÉTM, des rapports isotopiques du plomb et de la concentration des hydrocarbures par les techniques définies dans les documents du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). Ces résultats viennent compléter les données précédentes déjà analysées. Ainsi, ce projet de recherche s'ajoute à ceux déjà réalisés dans le bassin de la rivière Saint-François et a pour but d'approfondir la caractérisation des berges contaminées de la rivière Massawippi, en comparant également les données déjà obtenues dans ce secteur avec ceux des autres secteurs de la rivière Saint-François.

1.5.2 Second objectif

Le second objectif vise à mieux comprendre la répartition spatiale des contaminants trouvés dans les berges des différents cours d'eau et comparer les différents sites à l'échelle du bassin versant (couloir fluvial Saint-François vs Massawippi). Encore une fois, les différentes méthodes permettant de mieux caractériser les contaminants, dont les concentrations en hydrocarbures, les teneurs en ÉTM et les rapports isotopiques, seront faites afin de comparer les teneurs, mais aussi d'identifier les sources des contaminants dans les berges.

1.6 Méthodologie

Afin de localiser la source de la contamination et pour évaluer la répartition spatiale des contaminants des berges, plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été faites durant les années 2003 à 2008 (Saint-Laurent et al., 2006, 2008, 2010a, 2010b). Dans le cadre du projet sur la répartition spatiale des contaminants, 24 stations d'échantillonnage avaient été sélectionnées sur un parcours de 103,5 km de berges, incluant six îles de la rivière Saint-François. Pour notre étude, les recherches ont été effectuées dans le bassin de la rivière Massawippi, un important affluent de la rivière Saint-François plus précisément dans le secteur des anciennes mines Eustis et Capelton. Le but premier de la recherche était d'augmenter le nombre de sites d'échantillonnage afin de mieux caractériser les sols contaminés et de mieux évaluer si les ÉTM et les hydrocarbures qui se trouvent dans les berges de la rivière Saint-François sont les mêmes que ceux du secteur de Massawippi et si ceux-ci présentent des concentrations similaires. De plus, à l'aide de l'analyse des rapports isotopiques du plomb, nous voulons mieux identifier les événements de contamination. Des sites spécifiques le long de la rivière Saint-François (Richmond et Windsor) ont aussi été sélectionnés afin de comparer les teneurs des contaminants et d'évaluer leur distribution spatiale.

Des sites d'échantillonnage ont été identifiés sur des photographies aériennes et enregistrés dans un GPS de marque GARMIN modèle 60Cx. Ces sites sont différents de ceux analysés dans les travaux antérieurs (Saint-Laurent 2008; St-Laurent, 2006). Les sites d'échantillonnage ont été sélectionnés d'une façon équidistante les uns des autres et sont situés entre les points qui ont déjà été échantillonnés. Dix sites d'échantillonnage sont localisés en aval du site minier Eustis-Capelton et quatre autres sites d'échantillonnage sont situés en amont. Le but est de déterminer si les hydrocarbures présents dans les sols proviennent bien de ce site ou s'ils proviennent d'en amont du site minier. Notons toutefois que les campagnes antérieures (2003-2006) n'ont pas permis de détecter la présence d'hydrocarbures dans les profils de sol en amont du site Eustis-Capelton.

Pour atteindre la couche contaminée, un profil de sol a été creusé dans le replat de la berge afin d'atteindre la couche contaminée aux hydrocarbures. Le profil a été réalisé jusqu'à l'équivalent du pied de berge (1 m de profondeur ou plus), sauf si des traces d'hydrocarbures étaient visibles à plus d'un mètre de profondeur. Aussi, cinq profils de sols ont été réalisés pour les sites de Richmond et Windsor. Il s'agissait de comparer nos résultats avec ceux déjà obtenus lors des précédentes campagnes de terrain.

Le prélèvement d'échantillons de sol a été fait selon la méthode du cahier 5 du CEAEQ (2008). Dans ce document, la profondeur de prélèvement de l'échantillon nécessite une bonne connaissance de la stratigraphie de la zone à échantillonner. Les données accumulées depuis les travaux de terrain de 2002 nous permettent de bien caractériser la stratigraphie des berges. Nos stations d'échantillonnage correspondent à la définition du MDDEP (2008), soit un « Profil stratigraphique facilement observable ». Dans notre cas, l'unité stratigraphique correspond aux dépôts fluviaux récents (cf. Lavoie et al., 2006). Aussi, nos prélèvements ont été limités aux couches d'hydrocarbures des profils de sols. Il s'agit de couches très visibles et souvent très odorantes. Il s'agissait alors d'un échantillonnage ponctuel, soit un échantillonnage à un endroit précis sur le terrain, soit à l'endroit où la couche d'hydrocarbures a été préalablement détectée dans le profil des berges. Outre une description morphologique très détaillée du profil de sol, de nombreuses photos numériques ont été réalisées à l'aide d'un appareil photo numérique de marque FUJI de modèle XP700J.

Les échantillons ont ensuite été soumis aux analyses physico-chimiques dites standards, soit la granulométrie à l'aide de tamis vibrants et la qualification de couleur avec le code de couleur Munsell. La granulométrie a été réalisée avec les échantillons de sol prélevés sur le terrain et séchés à l'étuve, alors que les codes de couleurs (Guide Munsell) ont été identifiés sur les mêmes échantillons de sol (à l'état sec et humide). Ces prétraitements ont été effectués dans le laboratoire de recherche en géomorphologie fluviale et sols de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Les analyses physico-chimiques concernant les ÉTM (Éléments traces métalliques), les rapports isotopiques et les concentrations en hydrocarbures, ont été réalisées dans les laboratoires de MAXXAM Analytique Inc. et d'INRS-ETE.

Les analyses effectuées sont les suivantes :

1. Analyse C₆-C₃₆ d'hydrocarbures pétroliers avec chromatographie;
2. Rapports isotopiques du plomb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$);
3. Éléments traces métalliques de métaux Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn.

Des sites témoins ont été choisis hors des zones d'inondation et les mêmes méthodes d'analyse que pour les zones inondables ont été appliquées à ceux-ci.

Les travaux de terrain ont été réalisés dans les sols alluviaux et les prélèvements ont été effectués directement dans les couches d'hydrocarbures facilement visibles dans les profils de sol, qui avaient préalablement identifiées lors des précédents travaux réalisés par la professeure Diane Saint-Laurent et ses étudiants de maîtrise (St-Laurent, 2006; Hähni, 2008). Pour les sites en amont des mines Eustis-Capelton, les coupes ont été réalisées jusqu'au pied de berge (un mètre de profondeur ou plus) afin de réaliser une description morphologique détaillée des profils de sols suivant les normes du « Système canadien de classification des sols ». La cartographie des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel ArcGis 10.1, alors que toute la portion statistique a été réalisée avec les logiciels Excel 2007 et SAS[®]/STAT 9.2. La rédaction du rapport a été réalisée à l'aide du programme Word de la suite MS Office 2007. Le logiciel ArcGis 10.1 au laboratoire LIAGE (Laboratoire interdisciplinaire d'application en géomatique environnementale) de l'UQTR a été utilisé pour la cartographie.

1.7 Résultats obtenus

La présence de couches d'hydrocarbures en aval de l'ancien site minier Eustis-Capelton indique que les déversements d'hydrocarbures viennent de ce site. Des ÉTM, dont le plomb, contenus dans ces couches indiquent des concentrations

relativement élevées (valeur maximale 145 mg/kg) dans cette couche, comparativement aux résultats déjà obtenus. Il a été possible, avec la signature isotopique du plomb, de déterminer la provenance de ce polluant et de vérifier s'il s'agit d'un seul épisode de déversement ou de plusieurs.

Suivant les résultats obtenus, les déversements se sont produits directement de la mine Eustis. Cependant, il est possible que des déversements viennent en aval de la ville de Sherbrooke. De plus, les résultats confirment un déversement majeur d'hydrocarbures dont le point d'émission a été la mine Eustis et possiblement d'autres déversements d'hydrocarbures (mineurs) ont pu se produire, si l'on tient compte des différents rapports isotopiques du plomb obtenus (voir chapitre II). Ces résultats peuvent être mis en lien avec les pics de contamination enregistrés dans les arbres riverains à partir des analyses dendrogéochimiques (Saint-Laurent et al., 2010b; St-Laurent et al., 2009).

CHAPITRE II

SIGNATURE ISOTOPIQUE DU PLOMB ET CONCENTRATION DES MÉTAUX ET DES HYDROCARBURES DANS DES SÉDIMENTS ALLUVIAUX DU SUD-OUEST DU QUÉBEC (CANADA)

Francis **Baril**^{a*}, Diane **Saint-Laurent**^b, et Marlies **Hähni**^c

^{a*} Université du Québec à Trois-Rivières, Géographie et Laboratoire de recherche en géomorphologie fluviale et sols, 3351, boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, QC, Canada, G9A 5H7

^b Université du Québec à Trois-Rivières, Sciences de l'environnement, 3351, boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, QC, Canada, G9A 5H7

^c Association des producteurs de tourbe horticole du Québec (APTHQ), C.P. 72 Rivière-du-Loup, QC, Canada, G5R 3Y7

Diane Saint-Laurent : Tel. : +1 819 376 5011; +1 819 376 5179

Courriel : diane.saint-laurent@uqtr.ca (D. Saint-Laurent).

2.1 Résumé

Des couches contaminées aux hydrocarbures qui ont été trouvées sur plus de 100 kilomètres de berges le long des rivières Massawippi et Saint-François ont été analysées afin de mesurer leurs concentrations et d'identifier les éléments traces métalliques (ÉTM) contenus dans ces couches contaminées. Les résultats des analyses concernant les concentrations des hydrocarbures, des éléments traces métalliques (ÉTM) et des teneurs en plomb ainsi que les rapports isotopiques obtenus ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) sont présentés de façon à comparer les différents secteurs d'étude. Des échantillons de sol montrent des concentrations d'hydrocarbures ($\text{C}_{10}\text{-C}_{50}$) allant de < 60 à 660 mg kg^{-1} . Des concentrations plus élevées ont été trouvées dans le site Richmond (sud du Québec). Les valeurs pour les concentrations de plomb se situaient entre 7 et 149 mg kg^{-1} avec une valeur médiane de 25 mg kg^{-1} . Pour les rapports isotopiques du plomb, les valeurs obtenues dans les couches d'hydrocarbure varient de 1,124 à 1,169 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), de 2,085 à 2,165 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) et 0,054 à 0,057 ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). La combinaison des différentes techniques d'analyse utilisées nous a permis de distinguer différentes sources de contaminants, et on estime qu'au moins un déversement majeur de produits contenant des hydrocarbures s'est produit dans le passé et ces hydrocarbures se sont dispersés sur plusieurs kilomètres de distance depuis l'ancienne mine Eustis jusqu'à Drummondville.

Mots-clés : Contamination, couches d'hydrocarbures, déversements, ÉTM, signatures isotopiques du plomb.

2.2 Introduction

Les activités industrielles et minières ont laissé divers résidus dans l'environnement contenant des polluants comme les métaux lourds et autres produits toxiques provenant des dépôts miniers acides et des substrats stériles (1-4). L'étude des anciens sites miniers du Complexe Eustis-Capelton-Albert (1850-1939), situés aux abords de la rivière Massawippi dans le centre-sud du Québec, constitue un exemple de sites miniers laissés à l'abandon et dont les résidus toxiques non traités ont contaminé l'eau, les sols et affectés les organismes aquatiques (5). Les divers métaux lourds (ex. As, Cd, Cu, Pb) contenus dans les résidus miniers de l'ancien site Eustis se retrouvent dans les sédiments du lit de la rivière et le long de ses berges (5, 6). Cet ancien site minier a également servi de lieu d'entreposage de résidus solides de pâtes et papiers et a été le lieu de déversements illicites dans la rivière Massawippi, dont des produits pétroliers. Ils se sont répandus sur plus de 100 kilomètres le long des berges des rivières Massawippi et Saint-François (6, 7). Les traces de ces déversements, accidentels ou volontaires, sont facilement visibles dans les sédiments des berges en formant des couches de teintes foncées d'épaisseurs variables (2 à 90 cm) et qui contiennent des résidus de produits pétroliers et de métaux lourds (7, 8), dont certains éléments tels que le plomb et le zinc dépassent les seuils des critères génériques des terrains contaminés (9). Soulignons que l'ancien site de la mine Eustis a été fermé en 1939 et est resté sans surveillance pendant plusieurs années. Ce n'est que tout récemment (2007-2008) que des travaux de restauration ont été entrepris par le Ministère des Ressources naturelles et de la Faune (MRNF) du Québec (10). Les travaux réalisés visent essentiellement à contrôler le transport des lixiviats acides miniers (*acid mine drainage*) qui se déversent directement dans la rivière Massawippi par ruissellement lors de pluies abondantes et d'inondations.

Les isotopes stables du plomb (204, 206, 207 et 208) sont reconnus comme étant des indicateurs forts utiles pour caractériser les origines et les provenances de la pollution. De nombreux chercheurs ont utilisé ces rapports isotopiques du plomb dans le but de retracer les sources d'émission des polluants. Ces rapports isotopiques ont aussi été d'une grande utilité pour évaluer les changements sur l'échelle temporelle des

contaminants, provenant des voitures, des mines, des fonderies ainsi que de toutes autres activités industrielles (11, 12, 13). Il est reconnu que l'atmosphère est le principal moyen de prise en charge et de transport des contaminants de plombs (14-19). Fait à noter, les concentrations de plomb dans l'atmosphère ont connu une augmentation due aux additifs à base de plomb dans l'essence automobile dans les années 1920 (19-20). L'essence automobile contenant du plomb a été reconnue comme la principale source de contamination au plomb dans l'air entre les années 1940 et 1980 (20-22). Selon une étude menée par Sturges et Barrie (13-19), on trouve des contaminants d'origine différente dans l'est du Canada et sur la côte est américaine. Par exemple, le ratio isotopique entre le plomb $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour l'est du Canada contenu dans les aérosols (transport atmosphérique) est de l'ordre de $1,148 \pm 0.007$ et de $1,213 \pm 0.008$ pour l'est des États-Unis. Selon Bollhöfer et Rosman (23), une variation géographique des compositions isotopiques a été observée dans les différentes régions de l'est du Canada et sur la côte est américaine.

Au centre du Québec, les valeurs mentionnées par Bollhöfer et Rosman (23) à partir de données sur les aérosols (poussières atmosphériques d'origine anthropique) sont de l'ordre de $1,167 \pm 0,001$ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) et $2,430 \pm 0,001$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Par exemple, la composition isotopique de l'essence au plomb au Canada ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) varie de 0,9229 à 1,190 (19, 22). Selon les travaux de Monna et al. (24) sur l'essence automobile au Canada, la valeur isotopique moyenne est d'environ 1,076 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). Les travaux de Gélinas et Schmit (25) réalisés dans le sud du Québec indiquent des différences significatives dans la composition isotopique stable du plomb entre les matériaux biotiques et abiotiques (organismes, eau douce). Les valeurs moyennes obtenues dans les sols de surface sont comprises entre 1,166 à 1,279 pour les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Ces valeurs sont par contre très différentes des valeurs indiquées par Bollhöfer et Rosman pour d'autres régions du Québec (23).

Le principal objectif de cette étude est de tenter d'identifier la source de contamination dans les sols le long des rivières Massawippi et Saint-François situées dans le sud du Québec (Figure 2.1). Plus précisément, l'accent a été mis sur les

hydrocarbures (C_6 - C_{36} et C_{10} - C_{50}), les concentrations en plomb et les signatures isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) des couches d'hydrocarbures contaminées trouvées dans les sols riverains. Les concentrations de plomb et les rapports isotopiques du plomb des échantillons de sol prélevés à différents points d'échantillonnage le long des rives ont été déterminés pour établir l'origine de la contamination par les hydrocarbures dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi. L'analyse isotopique du plomb a permis d'identifier la source de contamination d'hydrocarbures observée sur plusieurs centaines de kilomètres de berges qui proviendraient d'un déversement majeur d'hydrocarbures (et possiblement d'autres déversements) qui se sont produits en aval de l'ancienne mine Eustis (7, 8, 26).

Entre 1973 et 1985, les concentrations de plomb dans l'atmosphère ont diminué en raison de l'utilisation accrue de l'essence sans plomb au Canada et, depuis 1990, l'utilisation de l'essence au plomb dans les véhicules à moteur a été interdite en vertu de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (27-1, 28). Le plomb utilisé auparavant dans la production d'additif d'essence au Canada indique des valeurs situées entre 1,04 à 1,14 pour le ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (13). Dans cette étude de cas, l'interdiction subséquente fournit un indicateur précis pour aider à l'identification des cas de contamination en utilisant la présence de plomb dans les couches d'hydrocarbures dans les rives et aussi d'estimer l'origine des événements de contamination en utilisant la concentration d'hydrocarbures et de plomb ayant des rapports isotopiques stables ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Il est possible par ailleurs d'identifier les signatures isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) dans les minerais de plomb à l'état naturel (29, 30).

2.3 Méthodes

2.3.1 Échantillons de couches d'hydrocarbures

Les sites d'échantillonnage ont été sélectionnés le long des berges des rivières Massawippi et Saint-François (Figure 2.1). La période d'échantillonnage a eu lieu de

2009 à 2010 lors de la fin de l'été et du début de l'automne, lorsque le niveau des cours d'eau était relativement bas (étiage), afin de permettre d'échantillonner les couches d'hydrocarbures, parfois situées à plus d'un mètre de profondeur. Dans le secteur de l'ancienne mine Eustis, aux abords de la rivière Massawippi, la couche d'hydrocarbures est facilement identifiable et peut atteindre 50 à 90 cm d'épaisseur dans les sols riverains. Dans les secteurs de Windsor et de Richmond (secteur de la rivière Saint-François), les couches d'hydrocarbures sont également visibles dans les berges, mais avec une plus grande variabilité d'épaisseur (Figure 2.2).

Des échantillons des profils de sol ont été prélevés directement dans les couches contaminées par les hydrocarbures. Les échantillons ont ensuite été stockés dans des contenants stériles soit des bouteilles en verre et réfrigérés immédiatement dans une glacière sur le terrain. Ils ont ensuite été placés au réfrigérateur dans le laboratoire de recherche en géomorphologie fluviale et sols de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Au total, 19 échantillons de sol ont été prélevés, dont 15 dans les profils contaminés par les hydrocarbures et 4 autres échantillons de sol non contaminé prélevés à l'extérieur de l'environnement riverain et utilisés comme sites témoins. Ces échantillons de sol ont permis de comparer les concentrations en éléments traces métalliques (ÉTM) et de mener des analyses sur les rapports isotopiques du plomb pour les échantillons prélevés dans les couches contaminées par les hydrocarbures.

Les travaux antérieurs (6, 7) sur les sols riverains ont démontré des différences notables dans les valeurs isotopiques du plomb, par exemple pour les ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ suivant les différents sites analysés (Eustis, Richmond). Aussi, la composition isotopique du plomb obtenue à partir des analyses géochimiques effectuées sur des spécimens d'arbres riverains (*Fraxinus pennsylvanica*) dans les mêmes secteurs d'étude semble démontrer qu'il y a eu possiblement 2 ou 3 déversements de résidus pétroliers en rivière (7). Ces déversements se seraient produits vraisemblablement entre la période de 1948, 1954 à 1968 selon ces études dendrogéochimiques réalisées sur les cernes (échantillons de bois) de spécimens d'arbres (7) localisés dans les mêmes secteurs riverains que nos sites d'échantillonnage. Les résultats obtenus pour les arbres

montrent en effet plusieurs pics de plomb enregistrés dans les arbres. Il faut rappeler que les additifs au plomb ajoutés aux essences automobiles étaient encore en vigueur entre les années 1940 et 1990, et que ce n'est que plus tard, soit en 1990, que le gouvernement canadien en interdit l'usage dans les essences automobiles (28).

2.3.2 Analyses en laboratoire

Pour l'analyse physico-chimique (texture, pH, carbone organique total du sol (COT%), Fe + Al/pyrophosphate), la première étape a été de faire sécher les échantillons de sol à l'air libre dans le laboratoire de recherche en géomorphologie fluviale et sols de l'Université du Québec à Trois-Rivières. La couleur des échantillons séchés a été notée à l'aide de la charte de couleur Munsell. Les échantillons ont ensuite été passés au tamis en nylon (< 2 mm). Pour les analyses granulométriques, la fraction sèche de sable a été obtenue par tamisage (entre 2 et 0,05 mm), tandis que les fractions fines (< 0,05 à 0,0002 mm) ont été obtenues à l'aide d'un densimètre avec la méthode Boyoucos. Pour la détermination du carbone organique total (31), les échantillons de sol (< 0,25 mm) ont été placés dans un tube en pyrex de digestion. Ensuite, un bichromate acidifié ($K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$) a été ajouté pendant 30 minutes. Le tube a été placé dans un bloc de digestion préchauffé à 170° C pendant 30-35 minutes et le contenu a été transféré dans un flacon de Becker. Le dichromate n'ayant pas réagi a été estimé par dosage du produit de digestion refroidi avec une solution acidifiée de sulfate d'ammonium ferreux à l'aide d'acide N-phénylalanine comme indicateur. Le pH a été mesuré dans une solution $CaCl_2$ (0,01 M) (32) et les teneurs en Al et Fe (extractible au pyrophosphate de sodium) ont été mesurées à l'aide des méthodes mises au point par Ross et Wang (33). Ces analyses ont été effectuées dans les laboratoires des sols du Département de géomatique et de géographie de l'Université Laval.

Les analyses concernant les concentrations en ÉTM (As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) et la composition isotopique du plomb contenu dans les couches d'hydrocarbures ont été réalisées par des laboratoires externes (Maxxam Analytics Inc, INRS-ETE). Les protocoles d'analyse sont conformes aux normes établies par le Ministère de

l'Environnement du Québec (9) et le Conseil Canadien des de l'environnement (34). Pour l'analyse de la concentration des ÉTM et des hydrocarbures contenus dans les échantillons contaminés, les laboratoires ont suivi les procédures du CEAEQ (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec) décrites dans les rapports des méthodes analytiques (9, 35). L'analyse des concentrations d'hydrocarbures a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Les hydrocarbures extractibles sont déterminés en extrayant un échantillon de 5 à 60 g de sol (poids sec) avec 50:50 d'hexane-acétone dans un appareil de Soxhlet. Le solvant récupéré à partir de l'extrait de l'échantillon est séché à l'aide d'une solution de sulfate de sodium et, par la suite, on traite le résidu soit *in situ* ou par chromatographie sur une colonne de gel de silice pour éliminer le matériau polaire (35). Les analyses des rapports isotopiques du plomb (ex., $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ont été effectuées selon les protocoles du laboratoire de l'Institut national de la recherche scientifique - Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE). Un plasma à couplage inductif par spectromètre de masse (ICP-MS) a été appliqué pour détecter les compositions isotopiques des échantillons de sol (1-2 gr.) (INRS-ETE/Delta Lab). Des échantillons de sol ont été dissous à l'aide de HNO_3 et le résidu liquide obtenu a ensuite été analysé par ICP-MS et des échantillons vierges (duplicata) ont également été préparés à chaque lot de 10 ou 12 échantillons. On peut trouver plus de détails sur les procédures analytiques utilisées dans les articles récents des travaux antérieurs (8, 26, 36) et dans les cahiers des méthodes analytiques élaborés par le CEAEQ (35).

Enfin, des analyses statistiques ont été réalisées pour mesurer la relation entre les différents rapports isotopiques du plomb en utilisant le coefficient de corrélation de Pearson (r^2) avec un intervalle de confiance de 95 %.

2.4 Résultats et discussion

2.4.1 Propriétés physiques et chimiques des sols

La texture des échantillons de sol dans les couches contaminées d'hydrocarbure est principalement composée de sable, de fin terreau sablonneux ou de sable argileux avec une proportion faible en argile (Tableau 2.1). La nature des matériaux sédimentaires qui proviennent principalement de dépôts alluviaux explique ces caractéristiques texturales. Aussi, ces sols sont plus acides que neutres ou alcalins. À la lecture du pH, l'acidité obtenue est de l'ordre de 3,43 et 6,32, avec une valeur moyenne de 4,76. Les valeurs les plus basses (pH 3,43 à 3,45) ont été enregistrées à Windsor et dans le secteur de la rivière Massawippi (WIN-10-4, MAS-13-I). On constate que les sols riverains du secteur de la Massawippi sont généralement plus acides, probablement en raison de la présence de lixiviats provenant des anciens résidus acides situés aux abords des mines du complexe Eustis-Capelon (5, 6) directement localisés en bordure de la rivière. Les valeurs obtenues pour le carbone organique total (COT%) sont comparables pour tous les sites et sont généralement faibles dans la couche contaminée d'hydrocarbures. Les valeurs s'établissent entre 0,11 à 3,09 %, avec une valeur moyenne de 1,04 % et un écart-type de 0,85 (Tableau 2.1). Ces valeurs sont comparables aussi avec celles obtenues dans les plaines inondables des rivières Massawippi et Saint-François qui indiquent de manière générale des faibles concentrations en COT%, lesquelles sont de l'ordre de 0,07 à 2,61 % (37). Finalement, les concentrations d'Al + Fe en sesquioxides sont de l'ordre de 0,10 à 0,71 % avec une valeur moyenne de 0,22 %. On ne détecte pas des teneurs plus élevées en fer dans les sols près de la mine Eustis, même si les déblais miniers contiennent souvent des fortes concentrations en résidus de fer (38). Dans les autres échantillons de sol prélevés sur les sites témoins (Tableau 2.1), on note que les valeurs obtenues sont légèrement plus élevées pour le COT%, ce qui peut s'expliquer au fait que les horizons superficiels (0-20 cm) sont généralement plus riches en matière organique que les sols non affectés par des inondations périodiques. Il y a aussi un taux légèrement plus élevé d'Al + Fe (sesquioxides) dans les échantillons de sol, ce qui pourrait s'expliquer aussi par le développement pédogénétique plus marqué de ces sols non affectés par les inondations, contrairement à ceux des sols riverains étudiés.

2.4.2 Concentrations des hydrocarbures, du plomb et autres éléments métalliques

Les concentrations des hydrocarbures, du plomb et autres ÉTM dans les profils pédologiques sont fournies dans le tableau 2.2. En comparant les résultats des analyses de classes C₆-C₃₆ et C₁₀-C₅₀ des échantillons de sol, les niveaux d'hydrocarbures de la classe C₁₀-C₅₀ se sont avérés généralement plus élevés que l'autre classe (C₆-C₃₆), où les valeurs sont inférieures à 100 mg kg⁻¹. Aussi, les échantillons de sol prélevés aux sites des secteurs de Richmond et Windsor (berges de la rivière Saint-François) montrent des concentrations plus élevées que ceux du secteur de la Massawippi, allant de < 60 à 660 mg kg⁻¹ (C₁₀-C₅₀). Les valeurs obtenues pour les hydrocarbures C₆-C₃₆ sont par contre sous le seuil de détection (moins de 100 mg kg⁻¹). Les concentrations les plus faibles signifient très probablement que les produits pétroliers associés à cette fraction (C₆-C₃₆) ont été plus rapidement dispersés (lessivage) dans le profil du sol en raison de leurs propriétés intrinsèques, soit un faible poids moléculaire et une plus forte volatilité (39). En outre, les traces d'hydrocarbures observées à plus de 100 km de distance des berges du secteur Eustis portent à croire que les hydrocarbures déversés étaient assez légers pour être facilement transportés par le courant des rivières et pour pénétrer dans la matrice minérale des sols riverains sur plusieurs centimètres de profondeur (parfois plus de 90 cm) (6). En examinant la teneur des éléments métalliques contenus dans les échantillons de sol prélevés dans les berges des rivières et d'autres échantillons de sol prélevés aux sites témoins (ESK-10-1, ESK-10-2, CLO-1, WEN-1), on constate que les concentrations en ÉTM sont plus élevées dans les échantillons des sols fluviaux, en particulier pour le zinc, le cuivre et le plomb, avec des valeurs moyennes respectives de 1500, 130 et 149 mg kg⁻¹. Certaines de ces valeurs se situent au-dessus du niveau du critère générique « B », lequel est considéré comme un niveau de contamination selon les normes établies par le Ministère de l'Environnement du Québec (9). Par ailleurs, ces sols contaminés de niveau B sont soumis à certaines contraintes pour le réaménagement des sites, notamment pour la vocation résidentielle ou récréative. Enfin, certains échantillons de sol provenant de la couche contaminée contiennent des niveaux modérés à élevés en zinc avec des valeurs comprises entre 38 et 1500 mg kg⁻¹. La valeur la plus élevée a été obtenue dans l'un des profils de sol du secteur de Windsor (STO-15) et la plus faible valeur, dans un profil proche de la mine

Eustis (MAS-2010-1). Des teneurs élevées en zinc sont souvent attribuées à une contamination anthropique liée à l'activité minière et/ou industrielle, tels que le traitement du minerai, le raffinage et la galvanisation du fer (39). En fait, le zinc se trouve souvent en combinaison avec le cadmium et le plomb. Les concentrations de plomb sont également élevées sur certains sites (MAS-13-I, WIN-2010-1, STO-15), mais sans dépasser la limite du critère B (9). Le plomb trouvé dans les couches contaminées par les hydrocarbures pourrait provenir des huiles usagées, ou de ses sous-produits ou de l'essence automobile. On sait que le plomb était ajouté à l'essence automobile afin d'augmenter l'effet anticliqueti dans les moteurs. Rappelons que son utilisation comme additif de carburant n'a été interdite au Canada que depuis 1990 (28). Enfin pour le cuivre, la concentration de cet élément dans les couches contaminées varie entre 9 et 130 mg/kg et aucun patron de distribution d'amont en aval de l'ancienne mine Eustis n'a été détecté au niveau de leur concentration (5, 6), même si cette dernière a été exploitée pour ce minerai de cuivre. On note toutefois pour certains sites, des niveaux plus élevés en cuivre (par exemple des teneurs de 93 et 130 mg/kg) dans les secteurs d'Eustis et Richmond (Tableau 2.2). Les concentrations en cuivre ont dépassé la limite du critère A sur quatre sites (MAS-10-2, WIN02010-1, WIN- 10-2, STE-1-I) et la limite du critère B à un seul site (STO-15).

Les concentrations d'éléments métalliques dans les sites témoins (ESK-10-1, ESK-10-2, CLO-1, WEN-1) ont indiqué des valeurs significativement plus faibles comparativement à celles obtenues dans les couches contaminées par les hydrocarbures. Le cuivre, le plomb, et spécialement le zinc, ont des valeurs de 5 à 10 fois plus faibles que les valeurs obtenues dans les couches contaminées trouvées dans les sols riverains. À titre de comparaison, le taux de zinc était de moins de 35 mg kg^{-1} pour les sites témoins alors qu'il pouvait atteindre 1500 mg kg^{-1} pour site STO-15. Les valeurs des sites témoins se rapprochent d'ailleurs des valeurs naturelles obtenues par Choinière et Beaumier (40) pour les sols et les sédiments de la région géologique des Appalaches (A4) dans laquelle la présente étude se situe. Par exemple, le niveau moyen obtenu dans cette étude (40) pour le zinc est d'environ $67,3 \text{ mg kg}^{-1}$, alors que le cuivre et le plomb sont respectivement de 11,5 et $15,3 \text{ mg kg}^{-1}$.

2.4.3 Composition isotopique du plomb des couches d'hydrocarbures

Les ratios d'isotopes stables du plomb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) obtenus à partir des échantillons de sol des couches d'hydrocarbures montrent des signatures de composition relativement différente (Tableau 2.3). Pour les rapports isotopiques du plomb dans les sols riverains, les valeurs obtenues ont des écarts de 1,1241 à 1,1691 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), de 2,0854 à 2,1269 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) et 0,0550 à 0,0577 ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) respectivement. Pour les sols dans les sites témoins, les valeurs sont situées entre 1,1368 et 1,1572 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), de l'ordre 2,0912 à 2,1651 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) et de 0,0545 à 0,0565 ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ont tendance à être comparables à ceux des autres rapports isotopiques du plomb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), ce qui pourrait signifier qu'ils sont de même source ou provenance. En comparant les secteurs Saint-François et Massawippi, on obtient des coefficients de corrélation élevés (Test de Pearson), soit $r^2 = 0,707$ et $r^2 = 0,826$, pour les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ respectivement (seuil statistique à 95 %) (Figures 2.3 et 2.4).

La plus forte variation ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1241$) est enregistrée dans le profil du sol WIN-10-4 situé dans le secteur de Windsor sur la rive gauche. Il y a aussi des différences dans les concentrations de plomb et les rapports isotopiques entre les valeurs obtenues des profils pédologiques des différents secteurs (Massawippi, Windsor et Richmond). Par exemple, les concentrations en plomb sont de l'ordre de 7 à 149 mg kg⁻¹ et les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sont situés entre 1,1241 et 1,1641 (Tableaux 2.2 et 2.3). Les différences observées entre les sites d'échantillonnage suggèrent une série d'événements de contamination (déversements d'hydrocarbures), peut-être 2 ou 3 déversements, dont au moins un qui peut être associé à un déversement majeur d'hydrocarbures que l'on détecte à la base des profils de sol des secteurs de Massawippi et Windsor notamment. Cette couche contaminée aux hydrocarbures peut atteindre plus d'un mètre d'épaisseur dans certains profils du secteur Massawippi. Les rapports isotopiques obtenus dans cette couche contaminée pour le profil MAS-13-I (profondeur de 220 cm), par exemple, sont compris entre les ratios 1,1535 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) et 2,1053 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), et sont comparables à ceux de la couche d'hydrocarbures du profil de la

STE-1-I (profondeur de 180 cm), laquelle indique des rapports isotopiques allant de 1,1503 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) à 2,1093 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) respectivement. Un seul événement de pollution majeur, comme un déversement de pétrole, pourrait être associé aux couches contaminées trouvées à 220 et 180 cm de profondeur pour ces deux sites (MAS-13-I et STE-1-I) très éloignés l'une de l'autre (plus de 60 km). En outre, les sites MAS-13-I et STE-1-I ont des concentrations relativement élevées de plomb, soit respectivement 149 et 51 mg kg⁻¹.

Pour ce qui est des rapports isotopiques des sites témoins localisés à l'extérieur des zones riveraines, les valeurs varient entre 1,1368 et 1,1572 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) et entre 2,0912 et 2,1651 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Le ratio isotopique du plomb du site WEN-1 (1,1368 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) se démarque nettement des autres valeurs obtenues pour ces sites témoins. Le site se trouve dans une zone boisée en milieu agricole et l'échantillon de sol a été prélevé dans l'horizon de surface (0-20 cm), riche en matière organique (COT de 2,65 %) et composé à 87 % de sable d'origine éolienne. Il est probable que la valeur obtenue reflète la composition isotopique des sols naturels, ou encore, reflète une certaine contamination associée à la présence du plomb provenant des poussières atmosphériques. Rappelons qu'on enregistre une concentration en plomb de 12 mg kg⁻¹ dans la couche de surface (0-20 cm) pour ce profil de sol (Tableau 2.2). Pour ce qui est des autres sites témoins (ESK-1, ESK-2 et CLO-1), les valeurs isotopiques obtenues sont comparables entre elles (1,1529, 1,1529 et 1,1572 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). Ces valeurs s'apparentent d'ailleurs aux valeurs obtenues pour certains sites contaminés (MAS-10-1, MAS-13-I, WIN-10-6, STO-6-1). Il semble probable que le plomb trouvé dans les horizons de surface des sites témoins, avec des valeurs entre 7 et 22 mg kg⁻¹, ont une origine semblable à celle identifiée dans les profils de sols contaminés. Des valeurs isotopiques similaires ont d'ailleurs été identifiées pour les sols des régions urbaines et agricoles du bassin Des Hurons (25), qui est situé à une centaine de kilomètres à l'ouest de nos secteurs d'étude. Selon les travaux de Gélinas et Schmit (25), la composition du plomb anthropogénique canadien qui inclut les dépôts de plomb atmosphérique et de plomb trouvé dans l'essence automobile, indique une valeur moyenne de 1,15 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), alors que celle du plomb anthropogénique américain se situe plutôt

entre les valeurs de 1,19 et 1,20 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (23). De plus, les travaux de Sturges et Barrie (13, 19) montrent que la composition isotopique du plomb dans l'essence au Canada ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) se situe entre de 0,9229 à 1,190 avec une valeur moyenne de $1,105 \pm 01$. Si on examine l'ensemble de nos sites, nous constatons que les valeurs des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtenues varient dans ce même ordre de grandeur, soit entre 1,1241 et 1,1691, avec une valeur moyenne de 1,1508 (Tableau 2.3). Même si nous observons une certaine variabilité des rapports isotopiques entre les profils de sols, cette variabilité concorde de près avec les valeurs obtenues pour d'autres travaux, dont ceux de Gélinas et Schmit (25) effectués pour des sols en région agricole et urbaine, qui sont situés relativement proche de notre région d'étude.

2.5 Conclusion

Ce travail de recherche avait pour but d'utiliser les concentrations en hydrocarbures, en ÉTM, en plomb et les rapports isotopiques stables du plomb pour identifier la provenance des couches contaminées identifiées dans les profils de sols en zone riveraine, au Centre du Québec (rivière Saint-François) et de l'Estrie (rivière Massawippi). De manière générale, les concentrations en hydrocarbures sont relativement faibles dans tous les sites examinés, sauf pour certains sites, dont les sites (STE-1-I et STO-15). Les concentrations en ÉTM sont également assez peu élevées bien que dans certains sites les valeurs dépassent le niveau B qualifié de sol contaminé avec usage restreint selon le MDDEP (9). On note également que les concentrations en Cu, en plomb et en zinc sont souvent plus élevées que les autres ÉTM et dépassent à quelques reprises les seuils du critère B. C'est le cas notamment des sites WIN2010-1 et STO-15.

Enfin pour les valeurs obtenues sur les rapports isotopiques du plomb, on note une certaine variabilité entre les sites. Certains profils de sols semblent avoir été affectés par le même événement de contamination, soit un déversement de résidus pétroliers majeurs qui aurait affecté des sites riverains (Massawippi et Saint-François), éloignés de plusieurs kilomètres entre eux (Eustis et Windsor). Il est possible aussi que d'autres déversements distincts de contamination se soient produits le long de ces rivières, si l'on

tient compte de certaines valeurs marginales (par exemple les ratios 1,1241 et 1,1691 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

Enfin, les échantillons de sol des sites témoins ont des concentrations beaucoup plus faibles en ÉTM. Parmi ceux-ci, il y a le cuivre, le plomb et le zinc. Cependant, le plomb détecté dans certains horizons de surface (0-20 cm) pourrait provenir de l'air pollué (transport atmosphérique local ou régional). Enfin, les signatures isotopiques obtenues pour l'ensemble des sites concordent avec les valeurs identifiées par d'autres travaux qui indiquent une prédominance du plomb anthropogénique canadien ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), par rapport à d'autres sources, dont les sources polluantes d'origine américaine qui ont des signatures isotopiques distinctes de celles des valeurs canadiennes.

2.6 Remerciements

Nous remercions le fonds de recherche de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier. Nous remercions également madame Claudine Ouellet pour la réalisation de la carte. Enfin, nous remercions très chaleureusement nos deux évaluateurs du mémoire, soit messieurs Camille Chapados (UQTR) et Mhamed Mesfioui (UQTR) pour leurs remarques judicieuses.

2.7 Références

- (1) Monna, F., Hamer, K., Lévêque, J., Sauer, M. Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *J. Geochem. Explor.* 2000, 68, 201-210.
- (2) Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., Carignan, R. Historical perspective of industrial lead emission to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 741-747.
- (3) Couillard, Y.; Cattaneo, A.; Gallon, C.; Courcelles, M. Sources and chronology of fifteen elements in the sediments of lakes affected by metal deposition in a mining area. *J. Paleolimnol* 2008, 40, 97-114.
- (4) Hou, X., Parent, M., Savard, M. M., Tassé, N., Bégin, C., & Marion, J. Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fractions: Tracing soil contamination near a copper smelter. *Geo. Explor. Environ. Anal.* 2006, 6, 229-236.
- (5) Berryman, D., St-Onge, J., Gendron, A., Brochu, C. L'impact d'anciens parcs à résidus miniers sur la qualité de l'eau et les communautés benthiques de la rivière Massawippi et des ruisseaux Eustis et Capel. Ministère de l'Environnement, Québec, 2003.
- (6) Saint-Laurent, D. Hähni, M. St-Laurent, J. Spatial distribution and characterization of contaminated soils in riverbanks of Saint-François and Massawippi Rivers (Southern Québec, Canada). *Wat. Qual. Res. J. Can.* 2008, 43, 99-109.
- (7) St-Laurent, J. Saint-Laurent, D. Duplessis, P. Bégin, C. Application of dendrochronological and dendrochemical methods for dating contamination events of the Saint-François and Massawippi riverbanks (Québec, Canada). *Soil Sediment Contam.*, 2009, 18, 1-24.
- (8) Saint-Laurent, D. St-Laurent, J. Hähni, M. Ghaleb, B. Chapados, C. Using Lead concentrations and stable Lead isotope ratios to identify contamination events in alluvial soils. *Applied Envir. Soil Sci.*, 2010a, DOI 10.1155/2010/235210.
- (9) MDDEP (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines, Gouvernement du Québec, 2007.
http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2.htm

- (10) MRNFQ (Ministère des Ressources naturelles et de la Faune du Québec). Restauration du complexe minier Eustis.
<http://www.mrnf.gouv.qc.ca/mines/restauration/restauration-sites-eustis.jsp>
- (11) Rabinowitz, M. B., Wetherill, G. W. Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environ. Sci. Technol.* 1972, 6 (8), 705-709.
- (12) Gulson, B.L., Tiller, K.G., Mizon, K. J., Merry, R.H. Use of lead isotopes in soils identify the source of lead contamination near Adelaide, South Australia. *Environ. Sci. Technol.* 1981, 15(6), 691-696.
- (13) Sturges, W. T., Barrie, L. A. The use of stable lead 206 /207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in eastern Canada. *Atmosph. Environ.* 1989, 28, 1645-1657.
- (14) Moor, H.C., Schaller, T., Sturm, M. Recent changes in stable lead isotope rations in sediments of lake Zug, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2928-2933.
- (15) Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T., Zeman, J. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ. Pollut.* 2006, 142, 27-35.
- (16) Diaz-Somoano, M., Kylander, M.E., Lopez-Anton, M.A., Suarez-Ruiz, I., Martinez-Tarazona, M.R. Ferrat, M.; Kober, B., Weiss, D.J. Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 1978-1982.
- (17) Lopez, D.L., Gierlowski-Kordesch, E., Hollenkamp, C. Geochemical mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio. *Water Air Soil. Pollut.* 2010, 213, 27-45.
- (18) Russell Flegal, A.; Rosman, K.J.R.; Stephenson, M.D. Isotope systematics of contaminant leades in Monterey Bay. *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 1074-1079.
- (19) Sturges, W.T., Barrie, L.A. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America: tracers of American and Canadian emissions. *Nature* 1987, 392, 144-146.
- (20) Erel, Y.; Veron, A., Halicz, L. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geoch. Cosmochim. Acta.* 1997, 61, 4495-4505.

- (21) Farmer, J.G., Eades, L.J. Stable Lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 3080-3083.
- (22) Pacyna, J.M., Scholtz, M.T., Li, Y.F. Global budget of trace metal sources. *Environ. Rev.* 1995, 3, 145-159.
- (23) Bollhöfer, A., Rosman, J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geoch. Cosmochim. Acta* 2001, 65, 1727-1740.
- (24) Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I., Cundy, A.B., Lewis, T. Pb isotopic signatures of urban air in France and in UK: implications on Pb pollution sources. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2277-2286.
- (25) Gélinas, Y., Schmit, J.-P. Extending the use of the stable lead isotope ratios as a tracer in bioavailability studies. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1968-1972.
- (26) Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Duplessis, P.; Lavoie, L. Isotopic Record of lead contamination in alluvial soils and Tree rings on recent floodplains (southern Québec, Canada). *Water Air Soil Pollut.* 2010b, 209, 451-466.
- (27) Health Canada. Environmental Workplace Health, Lead and Human Lead information. Government of Canada.
http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/contaminants/lead-plomb/sources_exposure-sources_exposition-eng.php#a7
- (28) CEPA (Canadian Environmental Protection Act). Lead-Free gasoline regulations. C.R.C., c. 408, Environment Canada, SOR/90-247, Canada. 1990.
- (29) Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljević, M. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Internat.* 2008, 34, 562-577.
- (30) Hannsmann, W., Köppel, V. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem. Geol.* 2000, 171, 123-144.
- (31) Yeomans, J.C., Bremner, J.M. (1988). A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.* 1988, 19, 1467-1476.
- (32) Carter, M.R., Gregorich, E.G, Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton, Fl. 2008.

- (33) Ross, G. J.; Wang, C. Extractable Al, Fe, Mn and Si. p. 239–246. In M.R. Carter (ed.) Soil sampling and methods of analysis for Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Boca Raton, FL., 1993.
- (34) Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Reference method for the Canada-wide standard for petroleum Hydrocarbons in soil - Tier 1 Method, 200, 2001.
http://www.ccme.ca/assets/pdf/final_phc_method_rvsd_e.pdf
- (35) Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). Méthode d'analyse - Détermination des métaux assimilables : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon, MA. 200, Mét 1.2, Détermination des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) : Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. Ministère de l'Environnement du Québec, 2010.
- (36) Saint-Laurent, D., Hähni, M., St-Laurent, J., Baril, F. Contamination assessment of soil contamination by lead and heavy metals in riparian and agricultural areas (Southern Québec, Canada). *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2010, 7(8), 3100-3114. DOI 10.3390/ijerph7083100.
- (37) Lavoie, L.; Saint-Laurent, D.; St-Laurent, J. Pedological and sedimentological analyses of alluvial soils and paleosols on floodplain terraces. *Can. J. Soil Sci.* 2006, 86, 813-826.
- (38) Genty, Thomas. Comportement hydro-bio-géo-chimique de systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé au fer. Thèse de Doctorat, Sciences appliquées, UQAT, 2011, 270 p.
- (39) Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. 2002, INRA, France.
- (40) Choinière, J.; Beaumier, M. Bruits de fond géochimiques pour différents environnements géologiques au Québec, Ministère des Ressources Naturelles, Québec, Canada, no. 60, 1997.

Tableau 2.1
Propriétés physico-chimiques des échantillons de sols contaminés

Site d'échantillonnage/ Profil de sol	Prof. (cm)	Texturel	Argile (%)	Sable (%)	Couleur(a) (Munsell)	pH (CaCl ₂)	C. Org. (%)	Al+Fe (%)	UTM (NAD-83)
Secteur Massawippi MAS-10-1/Rive gauche	80-100	Loam Sableux	8	60	7,5YR 4,5/1s	4,22	1,89	0,27	19T 0272889E 5022121N
MAS-10-2/Rive droite	90-110	Sable	5	88	10YR 4,5/2s	4,77	1,42	0,71	19T 0272803E 5021913N
MAS-13-1/Rive droite	200-220	Loam Sableux	—	—	10YR 4,5/2s	3,45	0,12	0,11	19T 273294E 5022783N
MAS-13-2-/Rive droite	80-100	Loam Sableux	—	—	10YR 4,5/2,5s	5,50	0,11	0,24	19T 273294E 5022783N
Secteur Windsor WIN-10-1/Rive gauche	100-120	Loam Sableux	6	64	7,5YR 4,5/1s	4,22	0,57	0,10	18T 0729938E 5053779N
WIN-10-2/Rive gauche	120-140	Loam Sableux	5	79	10YR 5/1s	6,32	3,09	0,11	18T 0729900E 5053786N
WIN-10-3/Rive droite	100-120	Loam Sableux	6	83	10YR 5,5/1s	6,18	0,84	0,11	18T 0732612E 5051702N
WIN-10-4/Rive gauche	140-160	Loam Sableux	5	86	10YR 4,5/1s	3,43	1,81	0,13	18 T 0729712E 5053825N
WIN-10-5/Rive gauche	140-150	Sable et limon	7	75	10YR 5,5/1s	3,74	1,17	0,12	18 T 0729640E 5053842N
WIN-STE-1/Rive droite	160-180	Sable et limon	12	61	10YR 2,5/2s	5,98	0,39	0,10	18T0732928E 5051683N
WIN-STE-1-2/Rive droite	30-40	Sable et limon	9	73	10YR 2,5/2s	5,10	0,58	0,11	18T0724376E 5057125N
Secteur Richmond STO-6-1	60-80	Sable fin	—	—	10YR 5/3s	4,28	0,36	0,24	18T 0724376E 5057125N
RIC-9-1	40-60	Loam sableux	—	—	10YR 4/3s	4,71	1,12	0,22	18T 0724175E 5057482N
Moyenne			7	74	—	4,76	1,04	0,20	
Écart-type (ET)			2	11	—	1,00	0,85	1,66	
Sites témoins									
ESK-1	0-20	Sable		> 90	7,5YR 4,5/2s	4,16	1,83	0,83	18 T 0729932N 5053722E
ESK-2	40-60	Sable		> 90	10YR 5,5/3s	4,32	1,12	0,06	18 T 0732992 E 5051657N
CLO-1	0-20	Silt argileux	59	14	10YR7/1s	3,97 b	2,75	0,39	18 T 0713739 E 5095880N
WEN-1	0-20	Sable	9	87	10YR 2/1s	3,73b	2,65	0,59	18 T 0707127 E 5115257N
Moyenne			25	70		4,04	2,08	0,47	
ET			29	37		0,25	0,50	0,33	

(a) : s = Couleur des échantillons secs; (b) Échantillon avec forte présence organique.

Tableau 2.2

Concentrations de métaux lourds et des hydrocarbures dans
les profils des sols contaminés et non contaminés

Profil de sol	As mg kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Hydrocarbures C ₆ -C ₃₆ ^a & C ₁₀ -C ₅₀
MAS-10-1	—	< 0,5	14	9	24	7	38	< 100 ^a
MAS-10-2	—	0,6	15	93	23	38	110	< 100 ^a
MAS-13-1	38,0	0,8	—	—	—	149	—	< 60
WIN-2010-1	—	3,4	25	79	29	73	570	< 100 ^a
WIN-2010-2	—	< 0,5	20	22	33	15	96	< 100 ^a
WIN-10-1	—	1,1	18	32	27	21	230	< 100 ^a
WIN-10-2	—	1,2	13	41	18	17	250	< 100 ^a
WIN-10-3	—	< 0,5	19	21	30	13	97	< 100 ^a
STE-1-1	7,16	0,81	—	44	—	51	144	660
STO-15	—	4,9	30	130	44	65	1500	470
STO-6-1	12,0	0,6	—	—	—	31	—	—
RIC-9-1	12,6	0,5	—	—	—	35	—	Aucune trace
<i>Sites témoins</i>								
ESK-1	—	< 0,5	10	6	21	11	35	Sans hydrocarbures
ESK-2	—	< 0,5	11	7	24	7	32	S.hydr.
CLO-1	nd	nd	—	10	11	22	24	Sans hydrocarbures ,
WEN-1	nd	nd	—	3	3	12	15	S. hydr.
Moyenne	17,4	± 0,89	16	29	20	25	127	
Écart-type	13,9	± 0,79	5	29	10	19	154	
Critère A ¹	6	1,5	85	40	50	50	110	300 ^b
Critère B	30	5	250	100	100	500	500	700
Critère C	50	20	800	500	500	1500	1500	3500

a : Échantillons avec analyses des hydrocarbures C₆-C₃₆; b : Sols contaminés avec des niveaux situés entre 300 to 700 mg/kg qui se situent dans la classe B (9) et le niveau de contamination (A, B et C) des métaux lourds déterminés par les normes du MDDEP (9); nd: non détecté.

Tableau 2.3

Concentrations et rapports isotopiques de plomb trouvés dans les échantillons de sol contaminés (couche d'hydrocarbures) et non contaminés (sites témoins)

Sites	Pb (mg kg ⁻¹)	²⁰⁸ / ²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ / ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ / ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ / ²⁰⁷ Pb
MAS-10-1	7 (21) ^a	2,10946	0,05603	0,86878	1,1510
MAS-10-2	38 (46)	2,08546	0,05506	0,85529	1,1691
MAS-13-1	149	2,10531	0,05602	0,86692	1,1535
Secteur Windsor					
WIN-10-1	21 (20)	2,11592	0,05614	0,87265	1,1459
WIN-10-2	17 (21)	2,11768	0,05617	0,87284	1,1456
WIN-10-3	13 (15)	2,10064	0,05535	0,86011	1,1626
WIN-10-4	37	2,12691	0,05726	0,88960	1,1241
WIN-10-5	16	2,09679	0,05576	0,86553	1,1553
WIN-10-6	74	2,12145	0,05629	0,87486	1,1430
Secteur Richmond					
STE-1-1	65	2,10942	0,05589	0,86928	1,1503
STO-6-1	31	2,10197	0,05593	0,86825	1,1518
Sites témoins					
ESK-1 (unc)	11 (15)	2,09364	0,05568	0,86410	1,1572
ESK-2 (unc)	7 (14)	2,10880	0,05568	0,86738	1,1529
CLO-1 (unc)	22 (15)	2,09129	0,05452	0,84973	1,1529
WEN-1 (unc)	12 (12)	2,16515	0,05653	0,87960	1,1368

a : Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues par les analyses des laboratoires INRS-ÉTÉ.

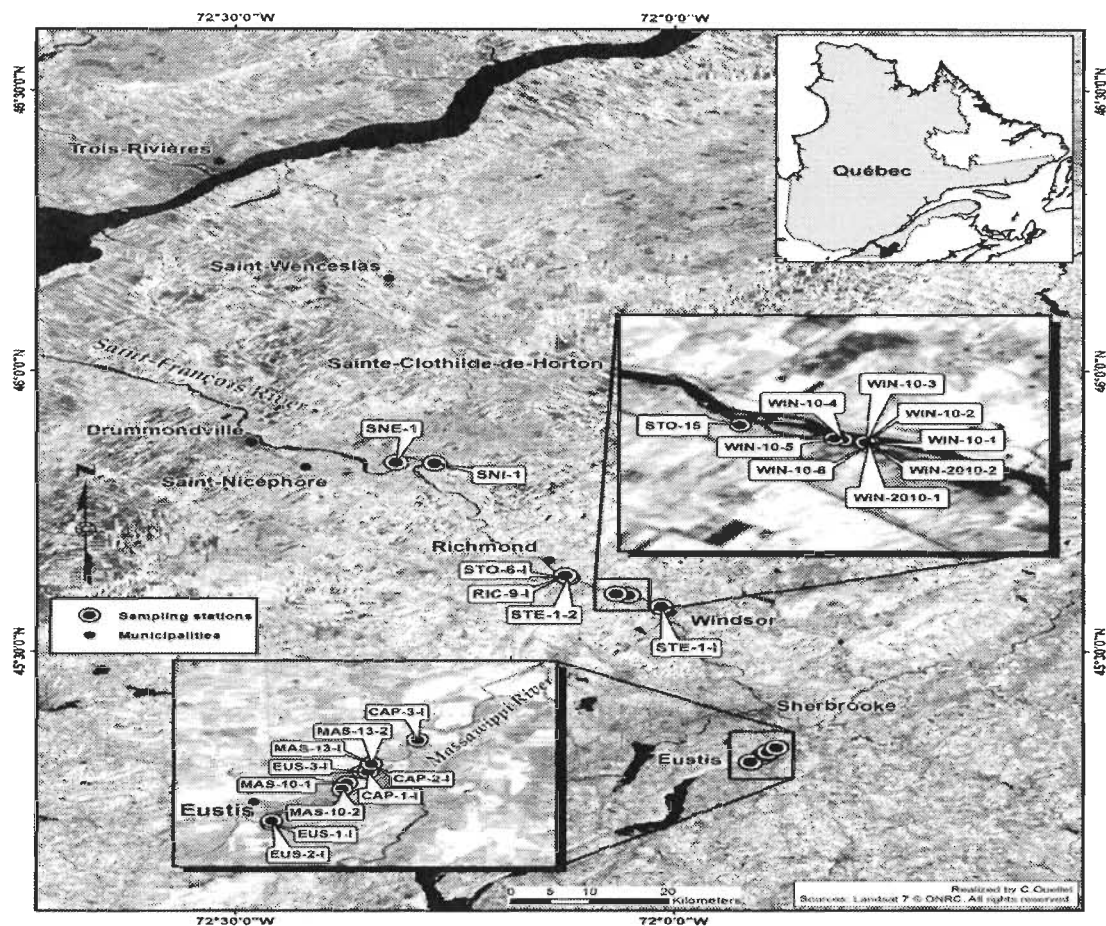


Figure 2.1 Cartographie représentant les sites de prélèvement des échantillons de sol prélevés dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi.



Figure 2.2 Photographie d'un profil de sol montrant les couches contaminées par les hydrocarbures (secteur Windsor - rivière Saint-François).

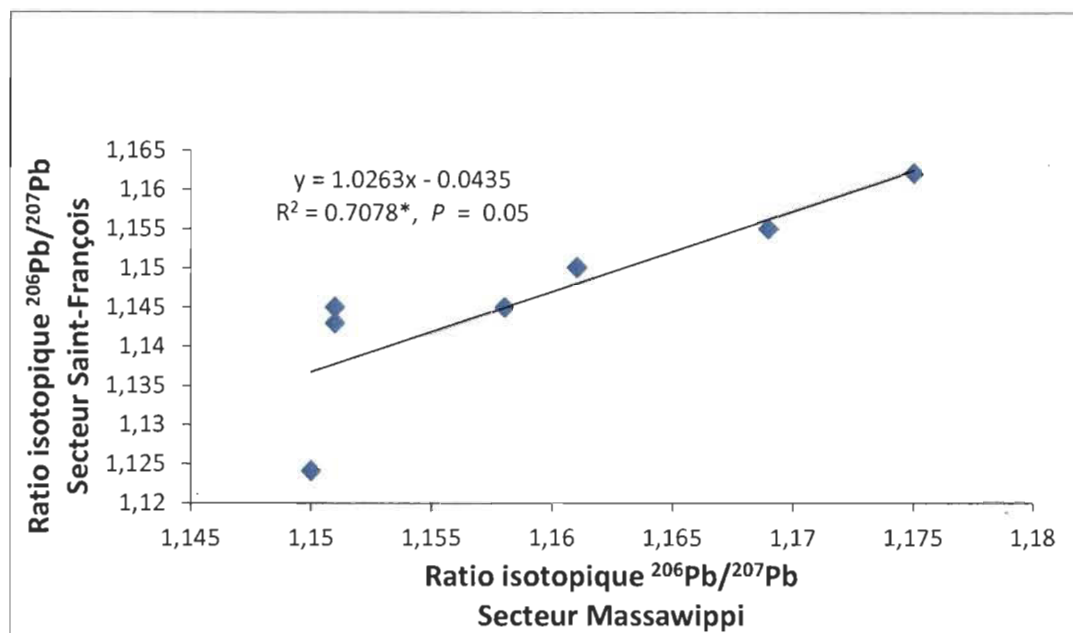


Figure 2.3 Diagramme de dispersion de la concentration du plomb et des rapports isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des échantillons de sol des rives des secteurs de Massawippi et Saint-François.

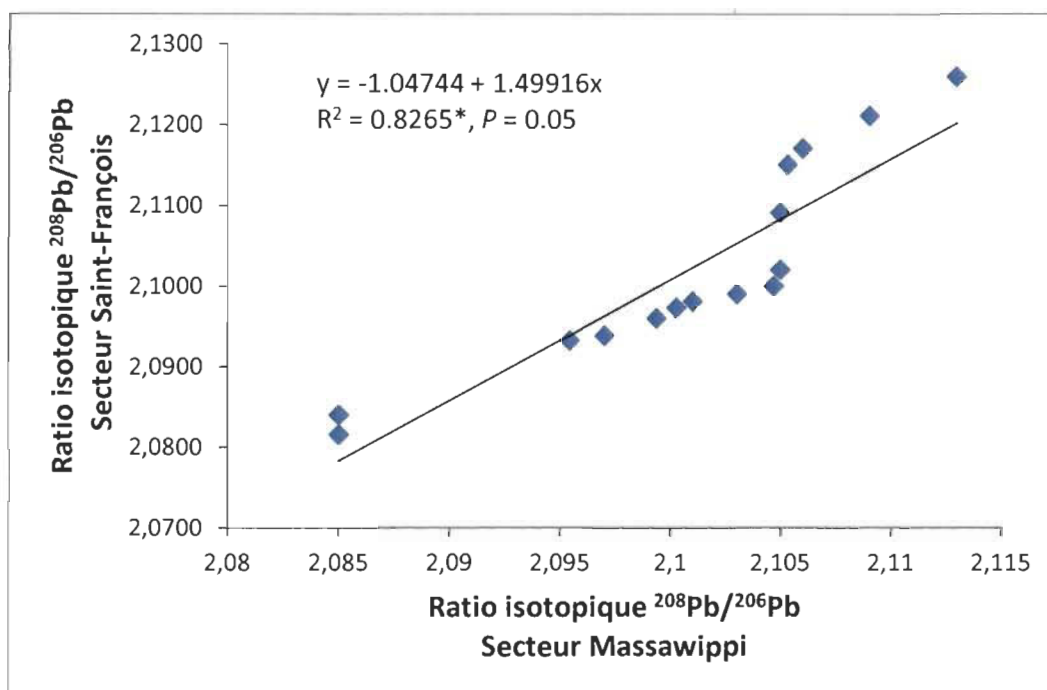


Figure 2.4 Diagramme de dispersion de la concentration du plomb et des rapports isotopiques ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) des échantillons de sol des rives des secteurs de Massawippi et Saint-François.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abderahman, N., Abu-Rukah, Y. H. 2006. An assessment study of heavy metal within soils in upper course of Zarqa River basin/Jordan. *Enviro Geology*, 49, 1116-1124.
- Abi-Ghanem Abi-Ghanem, C., Chiffolleau, J.F., Bermond, A., Nakhlé, K., Khalaf, G., Borschneck, D., Cossa, D. 2009. Lead and its isotopes in the sediment of three sites on the Lebanese coast: Identification of contamination sources and mobility. *Applied Geochemistry*, 24 (10), 1990-1999.
- Aelion, C.M. 1996. Impact of aquifer sediment grain size on petroleum hydrocarbon distribution and biodegradation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22, 109-121.
- Alloway, B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils*, Blackie and Academic Professional, 2^e edition, Springer, U.K.
- Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. 2002. INRA, France.
- Berryman, D., Primeau, S., Richard, Y., St-Onge, J. 1996. Le bassin versant de la rivière Saint-François : État de l'écosystème aquatique et contamination par les substances toxiques. Québec, Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, 47 p.
- Berryman, D., St-Onge, J., Gendron, A., and Brochu, C. 2003. L'impact d'anciens parcs à résidus miniers sur la qualité de l'eau et les communautés benthiques de la rivière Massawippi et des ruisseaux Eustis et Capel, Québec, Ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, envirodoq no ENV/2003/0043, 47 p. et 4 annexes.
- Bliefert, C., Perraud, R. 2001. *Chimie de l'environnement*. DeBoeck Université, 369-401, ch. 23 pp. 477.
- Bubb, J.M., Lester, J.N. 1996. Factors controlling the accumulation of metals within fluvial systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 41, 87-105.
- Bureau de la Statistique du Québec (BSQ). 2010. Statistique de la population en Estrie. http://www.stat.gouv.qc.ca/regions/profils/bulletins/05_Estrie.pdf

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). 2002. Méthode d'analyse - Dosages des hydrocarbures C₁₀ - C₅₀ des sols et sédiments. MA. 416, Met 1.0. Ministère de l'Environnement du Québec.
http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/chimie_org.htm
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). 2008. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementale, Cahier 5, Échantillonnages des sols, édition août 2008, révisé 5 février 2010.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/solsC5.pdf>
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). 2010. Méthode d'analyse - Détermination des métaux : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. MA. 200, Met 1.2., Ministère de l'Environnement du Québec.
http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA200Met_12.pdf
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). 2011. Guidelines for Analytical Chemistry. DR-12-SCA-0., Ministère de l'Environnement du Québec.
http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/pala/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf
- Charlatchka, R. et Cambier, P. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 118: 144, 143-167.
- Choinière, J., and Beaumier, M. 1997. Geochemical Background for Different Geological Environments in Quebec. Report no. 60. Department of Natural Resources, Quebec, Canada (in French).
- Christensen, E.R., Li, A., Ab Razak, I.A., Ni, F. et Gin, M.F. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Milwaukee harbor estuary, Wisconsin, U.S.A. *Water, Air and Soil Pollution* 101, 417-434.
- Ciszewski, D. et Malik, I. 2004. The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mala Panew River Valley, southern Poland. *Geomorphology* 58, 161-174.
- Comité de gestion du bassin versant de la rivière Saint-François (Cogesaf). 2006. Analyse du bassin versant de la rivière Saint-François. pp. 255
- Couillard, Y., Cattaneo, A., Gallon, C., et Courcelles, M. 2008. Sources and chronology of fifteen elements in the sediments of lakes affected by metal deposition in a mining area. *J. Paleolimno.* 40, 97-114.

- Cozzarelli, L.M., Bekins, B.A., Baedecker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P., Tuccillo, M.E. 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: 1. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 369-385.
- Davis, H. K., Moffat C. H., Shepherd. 2002. Experimental Tainting of Marine Fish by Three Chemically Dispersed Petroleum Products, with Comparisons to the Braer Oil Spill. *Spill Science & Technology Bulletin*, 7 (5-6), 257-278.
- Dror, I., Gerstl, Z. et Yaron, B. 2001. Temporal changes in kerosene content and composition in field soil as result of leaching. *Journal of Contaminant Hydrology* 48, 305-323.
- Erel, Y., Veron, A., and Halicz L. 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4495-4505.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., and Beaudin, L. 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3199-3210.
- Giroux, M., Rompré, M., Carrier, D., Audesse, P., Lemieux, M. Caractérisation de la teneur en métaux lourds totaux et disponibles des sols du Québec. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, Québec, 1992.
- Hähni, M. 2009. Caractérisation de la contamination des berges des rivières Saint-François et Massawippi par des hydrocarbures pétroliers et métaux lourds (Sud du Québec, Canada). Maîtrise en sciences de l'environnement UQTR, avril 2009.
- Hayden, N.J., Voice, T.C. et Wallace, R.B. 1997. Residual gasoline saturation III unsaturated soil with and without organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25, 271-281.
- Institut de la Statistique du Québec (ISQ). (2010). Profils des régions et des MRC du Centre-du-Québec, gouvernement du Québec.
http://www.stat.gouv.qc.ca/regions/profils/profil17/societe/demographie/demo_gen/pop_age17.htm
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., and Mihaljević, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Int.* 34, 562-577.

- Laliberté D, Leclerc P. 2000. Étude des causes de la contamination des poissons des lacs Lovering et Massawippi par des substances toxiques. Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec.
- Lavoie, L.; Saint-Laurent, D.; St-Laurent, J. Pedological and sedimentological analyses of alluvial soils and paleosols on floodplain terraces. *Can. J. Soil Sci.* 2006, 86, 813-826.
- Malawska, M., et Wilkomirski, B. 2000. An analysis of soil and plant (*Taraxacum Officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Glowna, Poland. *Water, Air and Soil Pollution* 127, 339-349.
- Martin, C.W. 2004. Heavy metal storage in near channel sediments of the Lahn River, Germany. *Geomorphology*, 61, 275-285.
- Melanson, M. 2006. Analyse d'un système de traitement passif pour le site de la rivière Eustis. Centre universitaire de formation en environnement, Université de Sherbrooke. 69 p.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines, Gouvernement du Québec,
http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2.htm
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). 2002. Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés - Politique ministérielle. Gouvernement du Québec.
<http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/resume.htm>
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). 2012. Portrait de la qualité des eaux de surface au Québec 1999 - 2008, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement. ISBN 978-2-550-63649-6 (PDF), 97 p.
- Ministère des Ressources naturelles et de la Faune du Québec (MRNFQ). 2009. Restauration du site n°1 du complexe minier Eustis (Municipalité du canton de Hatley). Gouvernement du Québec, Canada.
<http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2009-06/restauration.asp>
- Mochalova, O.S., Antonova, N.M. et Gurvich, L.M. 2002. The role of dispersants in the processes of oil transformation and oxidation in aquatic environment. *Water Resources*, 2, 202-205.

- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I., Cundy, A.B., Lewis, T. 1997. Pb isotopic signatures of urban air in France and in UK: implications on Pb pollution sources. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277-2286.
- Nikanorov, A.M., Stradomskaya, A.G. 2003. Oil products in bottom sediments of freshwater bodies. *Water Resources*, 1, 98-102.
- O'Connor, C. 2010. Les sables bitumeux. Rapport de Greenpeace Canada sur l'impact de l'exploitation.
<http://www.greenpeace.org/canada/fr/campagnes/Energies/sables-bitumineux/>
- Prévost, I. 2009. Recensement des industries et complexe miniers présents dans le bassin versant de la rivière Saint-François. Rapport de stage Géographie UQTR.
- Rabinowitz, M.B., Wetherill, G.W. 1971. Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environ. Sci. Technol.* 6, 705-709.
- Reimann, C., Smith, D.B., Woodruff, L.G., and Flem, B. 2011. Pb-concentrations and Pb-isotope ratios in soils collected along an east-west transect across the United States. *Appl. Geochem.* 26, 1623-1631.
- Saint-Laurent, D., Hähni, M., St-Laurent, J. 2008. Spatial distribution and characterization of contaminated soils in riverbanks of Saint-François and Massawippi Rivers (Southern Québec, Canada). *W. Qual. Res. J. Can.* 43, 99-109.
- Saint-Laurent, D., Hähni, M., St-Laurent, J., Baril, F. 2010a. Contamination assessment of soil contamination by lead and heavy metals in riparian and agricultural areas (Southern Québec, Canada). *Internat. J. Environ. Res. Public Health*. 7: 3100-3114.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Duplessis, P., Lavoie, L. 2010b. Isotopic record of lead contamination in alluvial soils and tree rings on recent floodplains (Southern Québec, Canada). *Water Air Soil Poll.* 209, 451-466.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Hähni, M., Ghaleb, B., Chapados, C. 2010c. Using Lead concentrations and stable Lead isotope ratios to identify contamination events in alluvial soils. *Appl. Environ. Soil Sci.* 2010, 1-12, doi : 10.1155/2010/235210.
- St-Laurent, J. 2006. Application de la dendrochronologie et de la dendrogéochimie et essai du plomb 210 pour la datation d'événements de contamination des berges des rivières Saint-François et Massawippi aux hydrocarbures (Centre-Sud du Québec). Mémoire, UQTR, Sciences de l'environnement. 102 pages.

- St-Laurent, J., Saint-Laurent, D., Duplessis, P., and Bégin, C. 2009. Application of dendrochronological and dendrochemical methods for dating contamination events of the Saint-François and Massawippi riverbanks (Québec, Canada). *Soil Sediment Contam.* 18, 1-24.
- Système canadien de classification des sols (SCCS). 1998. Ministère de l'Agriculture et Agroalimentaire, Publication 1646, 3ième édition. Ottawa, ON, Canada.
- Van Den Berg, G. A., Loch, J. P. G., Winkels, H. J. 1998. Effect of fluctuating hydrological conditions on the mobility of heavy metals in soils of a freshwater estuary in the Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 102, 377-388.
- Vodyanitskii, Yu. N., Vasil'ev, A. A., Vlasov, M. N. 2008. Hydrogenic Heavy Metal Pollution of Alluvial Soils in the City of Perm. *Eurasian Soil Science*, 41, No. 11, 1238-1246.